

イオウ利用の新展開 — 太陽光を利用して硫化水素から水素を作る —*

田路 和幸**

1. はじめに

無限かつクリーンな水素エネルギーの利用は、人類が描いている一つの夢である。21世紀が抱えるエネルギー問題や化石エネルギーがもたらした二酸化炭素による地球の温暖化や酸性雨などの環境汚染もこのエネルギーの実用化により解決できる。そこで、我々は、天然資源の循環と最先端のナノテクノロジーを利用して作成したストラティファイド光触媒を用いた太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換^[1-3]、すなわち新しい概念の太陽光を利用した水素製造システムについて報告する。

そこで、我々は、水素の原料として硫化水素に注目した。硫化水素の分解エネルギーは、水の半分程度であるために、水より低いエネルギーで酸化と還元を行うことができる。すなわち、太陽エネルギーを有効に利用できることになる。また、硫化水素は、火山ガスや石油の脱硫工程、さらに金属精錬の過程で大量に発生している。そのため、硫化水素は、大量のエネルギーを消費するクラウス法により硫黄として回収され、硫酸等として利用されている。しかし、近代化が進むにつれ、エネルギー消費の増大と環境基準が厳しさを増す中で、このような処理により生成した膨大な硫黄が余剰となり、新たな環境問題を引き起こし始めている。このことから、廃棄物としての硫化水素を太陽エネルギーにより分解し、クリーンエネルギー

一源として水素を得ることは、環境問題を配慮した新しい太陽エネルギー変換技術に成りえると考える。さらに一歩進んで、天然鉱物資源として多く存在するイオウ化合物と水の反応で硫化水素を作り、太陽エネルギー変換に使用することができれば、2段階ステップで水から水素を製造した事になる。すなわち、イオウが循環するエネルギー変換システムを構築すれば、資源循環型のエネルギー変換システムが完成する。

本研究は、太陽光を利用するためのストラティファイド光触媒の開発、その触媒と溶液中のSイオンを含む溶液中の光化学反応による水素の生成、さらに副生成物であるイオウクラスターの応用により、イオウ循環を達成した自然エネルギー変換システムの構築を目指している。本報告では、(1)第一ステップとしての紫外光領域での変換効率の向上を目指すため、ストラティファイドZnS光触媒の開発を報告し、(2)その反応メカニズムの解明を通じて、太陽光利用を実現するための可視光に応答するストラティファイドCdS光触媒の開発を報告する。さらに、(3)硫化水素を利用するための問題点を議論し、硫化水素を介した太陽エネルギー変換とイオウ循環を達成することにより、最終的に水から水素を作るという自然エネルギー変換の総合システムを提案する。

2. ストラティファイド光触媒

自然界に学ぶと光合成を行う植物や光エネルギーを利用して生命維持を行う細菌は、細胞の中で光エネルギー変換を行っている。すなわち、細胞が光触媒として働き、細胞膜を介して生成した電子とホールが分離され、それにより生命維持に必要な物質の合成（化学エネルギーへの変換）が、行われている。このナノメートルサイズの分子膜

* Innovative Uses of Sulfur
A New Perspective for Solar Energy Based Hydrogen Generation System

** Kazuyuki Tohji
Department of Geoscience and Technology, Tohoku University,
Tohji Laboratory
東北大学大学院工学研究科地球工学専攻 教授

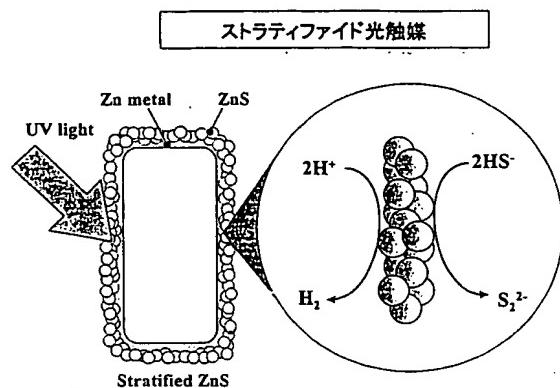


図1 ストラティファイド光触媒と光反応機構の概念図

で形成された細胞は、自然が作り出した理想的な光エネルギーの化学エネルギー変換システムと言える。この自然が作り出したエネルギー変換の方法に学び、この細胞機能を可視光領域にバンドギャップを持つ半導体物質で作ることができれば、太陽エネルギーを利用して効率よく水素を生成できるものと考える。我々は、この細胞を模倣した光触媒のことをストラティファイド光触媒と呼んでいる。図1に我々が開発を目指したストラティファイド光触媒の模式図を示す。図に示したように、ナノ粒子で構成するカプセル壁の内壁と外壁を利用して硫化水素の酸化と還元サイトの分離を目指した光触媒である。すなわち、カプセルの内壁でH₂の発生、外壁でS₂⁻イオン（イオウクラスター）の生成が行われる。

3. 紫外光領域で活性なストラティファイドZnS光触媒の調製とその評価

3.1 触媒調製

ZnS粒子を調製する場合、亜鉛酸イオン溶液と硫化水素の化学反応を用いることが一般的であるが、この方法で調製されたZnSの光触媒の光エネルギー変換効率は、極めて小さい。我々が名付けたストラティファイド光触媒は、ZnO微粒子（和光、特級試薬）2gを蒸留水50mlに投入し攪拌しながらH₂Sガスを50ml/min程度の流量で約1時間バブリングした後、12時間放置する。このようにして、サブμmのZnO微粒子の表面

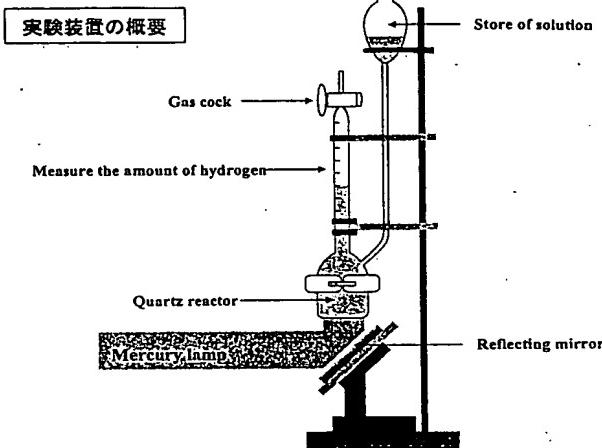


図2 水素発生実験装置

に10nm程度のナノZnS超微粒子層を形成後、内部のZnOを溶出させて調製する。

3.2 光エネルギー変換実験

図2に示す光照射用実験容器にストラティファイドZnS触媒50mgと0.1MNa₂S水溶液140mlを入れ、500W水銀灯からの光を底面より照射する。すると、図3に示すように、照射直後から、

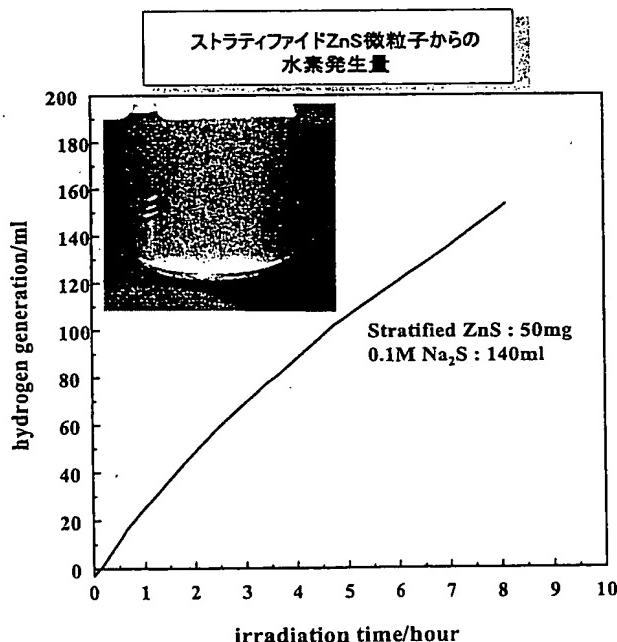
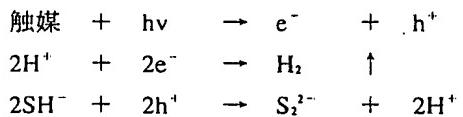


図3 水素発生量の時間依存性

沸き立つように水素が発生し、約2時間を経過した頃から水素の発生速度が下がり始める。これは、溶液中の SH^- イオンの減少によるものと考える。そこで、触媒を残して新しい Na_2S 溶液に変えると、再現性良く水素の発生速度がもどる。このように、触媒の劣化は観測されず、水素発生量は、 Na_2S 溶液に含まれるイオン濃度に依存することが解った。本実験から求めた水素発生速度は、50 mgの触媒量で、約1 mmol/hであった。

図4の高分解能透過型電子顕微鏡写真からわかるように、本研究に用いた光触媒は、細胞膜のように粒子サイズ約5 nmのZnSナノ粒子により構成された約10 nmのストラティファイド構造を有している。このようにして作成した、ストラティファイド光触媒は、原料に用いた ZnO 微粒子の原型を保持している。また、この光触媒の反射スペクトルは、350 nm付近から吸収が始まる。すなわち、この波長は、本触媒微粒子であるZnSのバンドギャップに対応する。そこで、水銀灯からの光を光学フィルターにより制限して水素の発生を測定したところ、そのバンドギャップ付近から短波長側で水素の発生が観測された。このことから、ストラティファイドを構成するZnSが効率よく電子とホールを生成していると結論できる。電子は水素発生(陽イオンの還元)に利用され、ホールは陰イオンの酸化に利用される。本反応では、酸素の発生は見られないことから、ホールは、溶液中の最も多く存在する SH^- イオンを酸化すると考える。事実、水素の発生が始まると溶液の色が無色から黄色に着色する。これらの結果を総合すると、水素の生成には溶液中の SH^- イオンの存在が重要であり、その反応をストラティファイドZnS粒子が触媒として働き、活性化エネルギーを350 nm付近まで下げたことになる。このことから、水素発生の反応式は、以下のように考へる。



このように水素イオンが SH^- の解離により溶液



図4 ストラティファイドZnS光触媒の透過電子顕微鏡写真

中の H^+ イオン濃度を補っている。このことは、溶液のpHが変化しないことからも支持される。

本触媒での高効率をもたらした要因の一つとしてZnS粒子がナノ結晶であることが考えられる。本触媒を構成しているZnS結晶子の大きさは、5 nm程度であり、固体内電子の平均自由行程よりはるかに小さい。これは、粒子内で生成した電子とホールを反応サイトまで再結合もしくは格子欠陥等に捕獲されるのを防ぐ可能性がある。しかしながら、溶液反応で調製したナノ結晶を用いた場合は、サブμmサイズの微粒子を利用した場合に比べて水素の生成速度は僅かしか向上しなかった。このことから、ナノ粒子によるストラティファイド構造を形成することにより初めて、反応速度が向上するものと考える。よって、先の水素の生成速度は、ナノサイズのZnS粒子の利用とストラティファイド構造の相乗効果により達成したものと考える。

3.3 なぜストラティファイド構造が触媒活性を向上させるのか?

ただ単にナノ微粒粒子が如何なる構造をとろうとも、表面積の変化以上に活性が向上することは考えにくい。そこで、ストラティファイド構造の中にその鍵があると考え、ストラティファイド微粒子を収束イオンビーム加工装置(FIB)で切断し、ストラティファイド壁の内部構造の解析を透

過電子顕微鏡の走査機能 (STEM) を用いた蛍光 X 線分析により行った。その結果を図 5 に示す。 STEM 像に示す白線に沿って元素分析を行った。図 5 の下部に Zn 元素と S 元素の分布を示した。S 元素はストラティファイド壁の中央を中心に分布しているが、Zn 元素は、S 元素と同様な分布に加え、内壁部分にその密度が増加している。すなわち、Zn 元素は内壁に向けて濃度が増加していることが結論できる。この Zn 元素濃度の増加が、微粒子内部で電場勾配を作り、光励起により生成した電子とホールの分離や再結合の防止の働きをするため、活性が向上したものと考える。この結果は、可視光で効率よく電子とホールを生成する物質によりストラティファイド構造を形成することにより、太陽エネルギーで水素を高効率で製造することを示していると考えられる。

4. ストラティファイド CdS 光触媒の調製とその活性

ストラティファイド ZnS 光触媒の設計により、ナノ粒子で構成されたストラティファイド構造が、光エネルギーを効率的に化学エネルギー（水素）に変換できることがわかった。そこで、可視光（太陽光）領域にバンドギャップが存在する CdS によりストラティファイド光触媒を調製して、その

活性を検討した。

4.1 CdS 光触媒の調製とその構造

CdS ストラティファイド光触媒もまた、その酸化物より ZnS の場合と同様に調製する。ストラティファイド構造を形成後、さらに活性を向上させるため、塩化白金酸溶液から、水素の発生サイトとなる白金を担持した。図 6 に調製したストラティファイド CdS 光触媒の TEM 写真を示す。写真からわかるように、ストラティファイド ZnS 光触媒と同様に数ナノメートルの CdS 超微粒子で構成したカプセル構造をしていることがわかる。このストラティファイド CdS 光触媒を図 1 に示した反応容器（本実験では、Pyrex 製を用いた）に入れ、下部から光を照射した。光源には、ワコム電装社製の 550 W の Xe ランプをベースとするソーラーシミュレータを用いた。図 7 は、水素発生量の様子を示した写真である。この時、発生した水素量は、50 ml/h であった。実験には、触媒 50 mg, 0.1 M Na₂S 水溶液を用いた。

そこで、実際の太陽光を用いて同様の実験を行った。触媒量は先の実験と同じにした。また、溶液は、実用化を想定し、有害な硫化水素と安価な水酸化カルシウムを海水に溶かして調製した。太陽光は、ガラスレンズで集光し、鏡で反射後、下

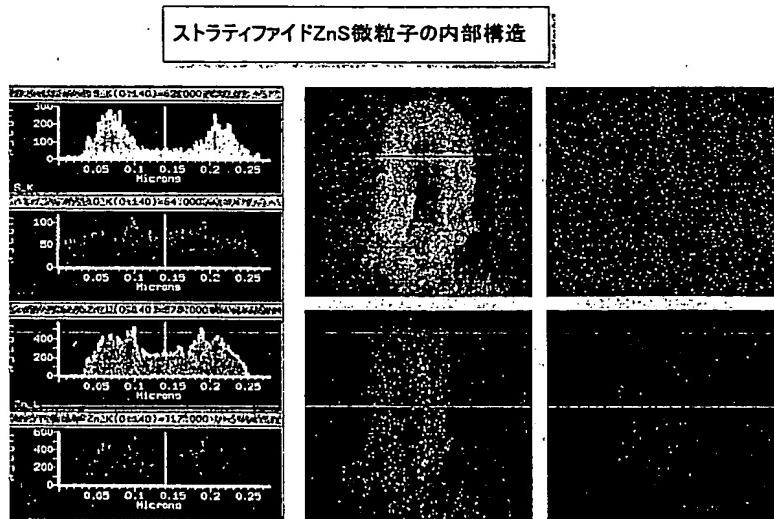


図 5 ストラティファイド ZnS 光触媒の断面 STEM 像と元素分布

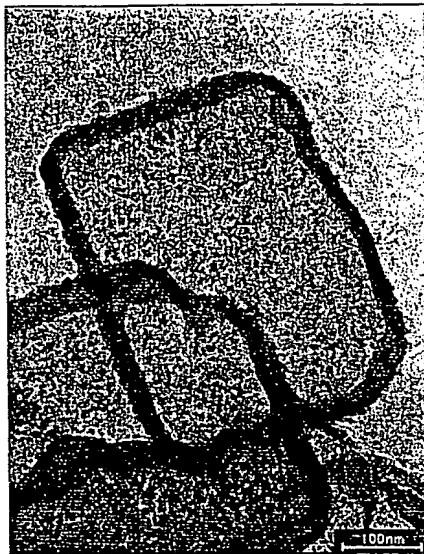


図6 ストラティファイド CdS 光触媒の透過電子顕微鏡写真

部より反応容器に導入した。パワーメータで測定した太陽光の光量は、15 Wh であった。そのとき発生した水素の量は、約 100 ml/h であった。上記の測定結果から、 1m^2 の平均の太陽光強度を $1\text{kW}/\text{h}$ とすると、1 時間あたり約 7 リットラーの水素が得られることになる。1983 年、CdS 光触媒に硫化ナトリウム水溶液中で太陽光を照射すると約 1 リットル/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ の水素が得られたと報告⁹されたが、それ以後の数多くの報告¹⁰⁻¹²は、この研究に用いた光触媒を凌いでいない。

そこで、日本の一般家庭での平均の使用電力量を $10\text{kW} \cdot \text{h}$ とすると、1 日の電気使用量は、 37200 kJ となる。そこで、燃料電池のエネルギー効率を 60% とすると、1 日あたり、 260 mol (約 6000 リットル) の水素が必要になる。そこで、1 日の日照時間を平均 4 時間とすると 1 時間あたり、1500 リットルの水素で生活できることになる。このことから、現状の光触媒でも約 200 平方メートル (60 坪) の土地があれば、実用可能という計算になる。

5. H_2S の分解から H_2O の分解へ

先に示した反応式からわかるように、反応系に

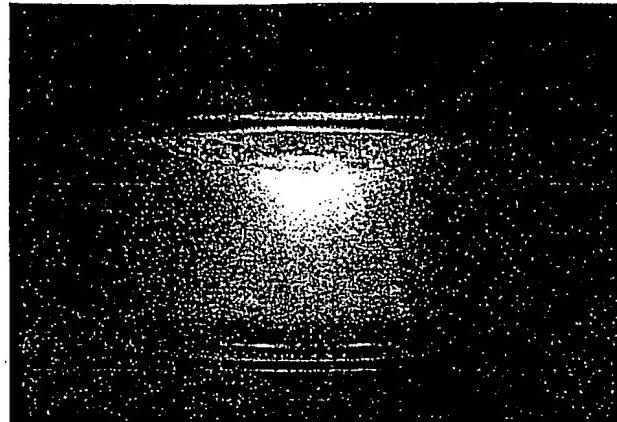
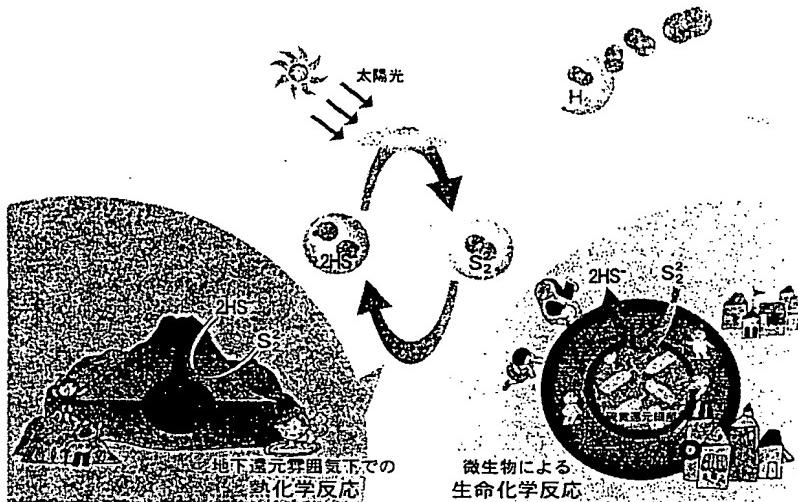


図7 ソーラシミュレータからの光により、ストラティファイド CdS 光触媒から水素が発生する様子

水を利用しているが、化学量論的には、硫化水素の完全分解になっている。このことから、水素と等量の硫黄が生成することになる。実際は、 S_2^{2-} という硫黄クラスターとして、水溶液中で安定に存在する。このことから、(1)原料としての硫化水素を如何に作るか、(2)生成した硫黄クラスターと水との反応で硫化水素を作ることができるか、(3)生成した硫黄クラスターの有効利用はあるか。これらの内のどれか 1 つを克服しなければ、実際の利用に際して余剰硫黄という環境問題を生じてしまう。そこで、以下に、上記の問題について我々が検討している事項を紹介することにする。

5.1 硫黄と水から H_2S を作る (図 8 左)

火山地帯へ行けば、硫化水素の悪臭を感じられたことがあると思う。これは、高温・高圧の地下環境において、水に溶けた硫化物が水で還元されて硫化水素を発生させているためである。この自然現象を利用すれば、簡単に硫化水素を作ることができると考える¹³。既に、オートクレーブを用いて、硫黄との熱水反応により硫化水素の生成を確認している。そこで、この反応に必要な熱エネルギーとしては、自然エネルギーの一つである地熱、もしくは工業的に発生する余剰熱エネルギーを考えている。

図 8 副生成物のイオウクラスターを利用した H_2S 製造法の概念図

5.2 硫黄クラスターと水から硫化水素を作る(図 8 右)

この反応には、硫黄還元細菌の利用を検討している。この細菌は、ゴミ集積場等で硫化水素の発生の原因をもたらしている悪玉細菌である¹⁴⁾。我々は、この細菌の培養を、生ゴミ・水・硫黄クラスターから硫化水素を生成することを検討している。この細菌の培養については、従来と逆行する研究のため、反応メカニズムを含め研究進める段階である。

5.3 硫黄クラスターの有効利用

天然資源の殆どは、硫化物もしくは酸化物として存在する。特に、金属硫化物の水に対する溶解度は、極めて小さい。このことを利用すれば、水中に溶け込んだ重金属イオンの回収や除去として利用できる。さらに、本光触媒も金属硫化物であることから、我々は、反応後の溶液を利用した光触媒の合成も検討を進めている。

上記の 5.1 と 5.2 の反応を含めて提案する光エネルギー変換システムをまとめると、硫化水素の光分解により水素と硫黄を作り、硫黄と水との反応で硫化水素に戻すことになる。すなわち、この硫黄循環が達成できると、結果として水から水素を生成したことになる¹⁵⁻¹⁶⁾。

最後に、我々が提案する金属硫化物と硫化水素を用いた光エネルギー変換システムの利点をまとめると以下のようにになる。

- (1) 金属硫化物を変えれば、太陽光をより有効に利用できる可能性がある。
- (2) 海水を利用してても、塩素ガスの発生がない。
- (3) 酸素の発生がないので、爆発の危険性が小さい。
- (4) エネルギー変換に利用する原料が安価である。
- (5) 余剰硫黄の有効利用になり、工業プロセスと適合する。
- (6) 豊富に存在する未利用資源の有効利用になる。
- (7) 温泉が使える。
- (8) 重金属イオンの回収に使える。
- (9) 水質浄化に利用できる。

このように、環境問題となっている H_2S を処理しながらエネルギーを得るという理想的なエネルギーシステムの構築が可能と考える。さらに、鉱業、精錬、石油工業で問題となりつつあるイオウの大量使用目的としても注目できると考える。そして、エネルギーの獲得のみならず、水環境の改善と水中からの有用資源の回収といった付加的な効果もたらすことにも期待できる。このように我々は、図 9 に示すような、地球上での人類の営みや地球システムに適合した総合システムの構築

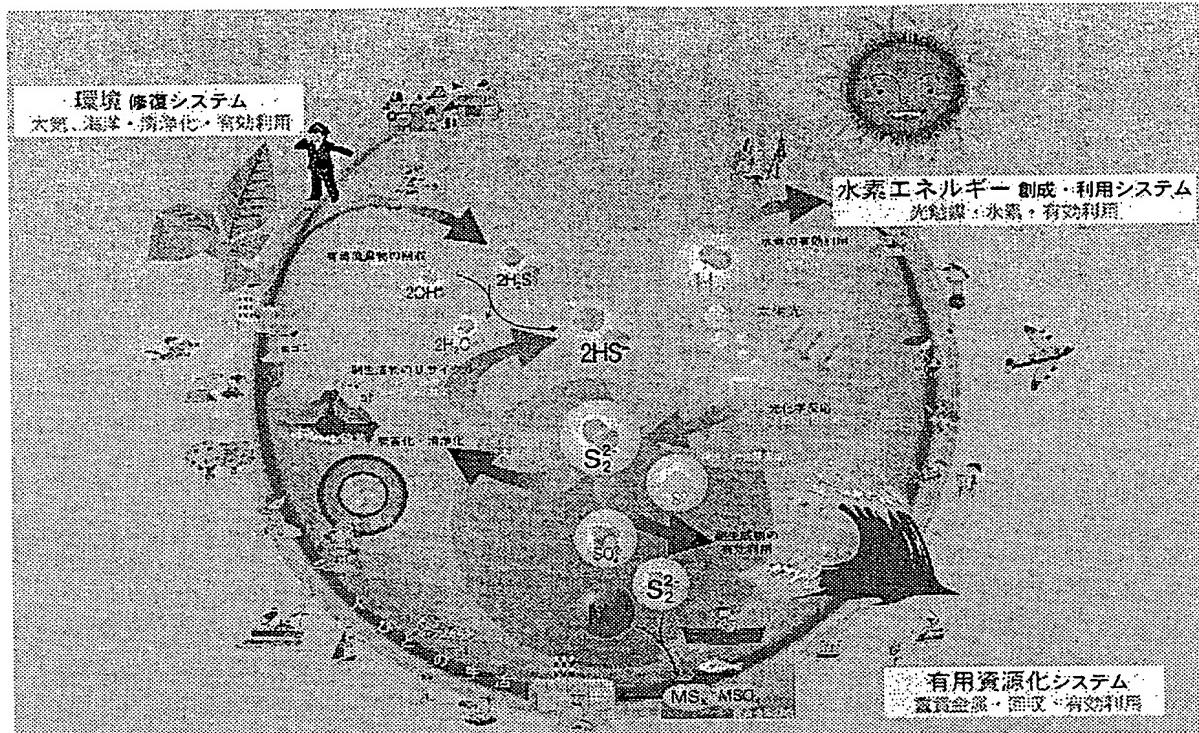


図9 イオウ循環型太陽エネルギー利用システムの概念図

を夢みて研究を行っている。

参考文献

- (1) K. Honda. and A. Fujishima ; Photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37, 1972.
- (2) A. Fujishima and K. Kohayakawa ; J. Hydrogen production under sunlight with an Electrochemical Photocell, *Electrochem. Soc.* ; *Electrochemical Science and Technology*, 122, 1487–1489, 1975.
- (3) A. J. Bard, Phot O electrochemistry, *Science*, 207, 139–144, 1980.
- (4) 工藤昭彦, 水の光分解を目指した不均一系光触媒材料の開発－その基礎から最先端の研究まで－, 表面, 36, 625–646, 1998.
- (5) K. Domen, J. Kondo, M. Hara, and T. Takata ; Photo-and Mechano-Catalytic Overall Water Splitting Reactions to Form Hydrogen and Oxygen on Heterogeneous Catalysts *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73,

1307–1331, 2000.

- (6) J. Jortner, et.al. ; On the Photochemistry of Aqueous Solution of Chloride, Bromide, and Iodine Ions, *J. Phys. Chem.*, 68, 247, 1964.
- (7) K. Hara, K. Sayama and H. Arakawa ; UV Photo induced Reduction of Water to Hydrogen in Na₂S, Na₂SO₃, and Na₂S₂O₄ aqueous Solution, *J. Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 128, 27–31, 1999.
- (8) T. Arai., et al. ; Synthesis of stratified semiconductors for photocatalytic hydrogen generation, *IAPA Conference Series* 3, 75–78, 2001.
- (9) N. Buhler, J.F. Reber and K. Meier ; Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspension, *J. Phys. Chem.* 88, 3261–3268, 1984.
- (10) E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel and E. Pelizzetti ; Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in CdS-dispersions, hole

- transfer catalysis by RuO₂, *Helvetica Chimica Acta*, 65, 243–248, 1982.
- (11) C.A. Linkous, N.Z. Muradov and S.N. Ramser ; Consideration of reactor design for solar hydrogen production from hydrogen sulfide using semiconductor particulates, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 20, 701–709, 1995.
- (12) I.B. Rufus, B. Viswanathan, V. Ramakrishnan, and J.C. Kuriacose ; Cadmium sulfide with iridium and platinum sulfide deposits as a photocatalyst for the decomposition of aqueous sulfide, *J. of Photochemistry and Photobiology A ; Chemistry*, 91, 63 –66, 1995.
- (13) R.H. Worden and P.C. Smalley ; H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs : Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology* 133, 157 –171, 1996.
- (14) *Organic Sulfur Chemistry : Biochemical Aspects*, edited by Shigeru Oae and Tadashi Okuyama, CRC Press Inc., Florida, U.S.A (1992), p. 225
- (15) 田路和幸 ; ストラティファイド光触媒を用いた太陽光による水素の生成, 資源・素材学会講演要旨集(札幌), 137–140, 2001.
- (16) 田路和幸 ; 太陽光による H₂S の分解による水素の生成, 資源・素材学会講演要旨集(札幌), 137–140, 2001.

硫酸と工業 平成 14 年 1 月

(平成 13 年 12 月 7 日受理)